

Importancia de la Calidad y Trazabilidad de las Mediciones del Gas Natural en los Procesos productivos de México

Mariano Ojeda, Guillermo Romero, Gustavo Torres

Praxair Mexico, S. de R. L. de C. V.
km 32,5 Autopista México-Querétaro, Col. Lechería, 54900, Estado de México, México.
Mariano_Ojeda@praxair.com

RESUMEN

El interés por el gas natural como combustible alternativo proviene de considerarlo; amigable al ambiente, combustión, disponibilidad y su versatilidad de uso, de ahí su aplicación en sectores residencial, comercial, industrial y automotriz. Dado que los procesos de obtención así como de los yacimientos utilizados, la calidad del gas natural varía. Lo anterior es evidente a través de las mediciones realizadas por Praxair Mexico durante 2007, en donde es posible observar la falta de homogeneidad en su composición y esto impacta directamente en los procesos productivos, con este marco toma relevancia la calidad de las mediciones.

1. INTRODUCCIÓN

Como consecuencia de los procesos de obtención así como de los yacimientos utilizados en la obtención del Gas Natural que se distribuye en la República Mexicana; la calidad del gas natural varía de acuerdo a la zona geográfica donde se realiza la distribución y consumo del mismo. Lo anterior se evidencia a través de muestreos realizados en distintos puntos de distribución durante el 2007 por Praxair México, en donde es posible observar la falta de homogeneidad de los distintos parámetros evaluados en el gas natural y que impactan directamente en los procesos productivos donde se utiliza. Los principales parámetros de control de calidad son los contenidos de hidrocarburos ligeros, pesados, humedad, gases Inertes, compuestos azufrados y determinación del poder calorífico. Cambios significativos en estos parámetros generan problemas en los procesos tanto del distribuidor como del consumidor final; ejemplos de problemáticas: congelamiento de válvulas de control, corrosión en líneas, baja eficiencia y desgaste en los equipos utilizados en la generación de Energía eléctrica, contaminación ambiental por la generación de subproductos azufre durante combustión entre otros.

Bajo este escenario es de suma importancia el mantener y asegurar la validez de las mediciones realizadas en la determinación de las concentraciones de los componentes típicos del gas natural. Para lo cual es indispensable el uso de Materiales de Referencia con trazabilidad comprobable, estos requeridos para la calibración de los instrumentos de medición, verificaciones de procesos, validaciones de los métodos analíticos.

En ésta última parte, el trabajo conjunto con el CENAM efectuado por Praxair Mexico en su programa de MRTC's para mediciones de composición de gas natural representa un rol muy importante para acrecentar la calidad de las mediciones y dar claridad a las transacciones comerciales.

2. Producción Materiales de Referencia de Gas Natural – MRTC's

2.1. Preparación

Método llenado Gravimétrico procedimiento interno numero ZZ/I-02-021/0-P0215 Método Praxair Mexico (Derechos Reservados) para composición los siguientes lotes candidatos a MRTC's:

- Nitrógeno 4,0 cmol/ mol, Bióxido de carbono 1,0 cmol/ mol, etano 3,0 cmol/mol, Propano 1,00 cmol/mol, isobutano 0,2 cmol/mol, n-butano 0,20 cmol /mol en Balance Metano, código de identificación L-602261
- Nitrógeno 13,9 cmol/ mol, Bióxido de carbono 0,50 cmol/ mol, etano 3,0 cmol/mol, Propano 0,50 cmol/mol, isobutano 0,1 cmol/mol, n-butano 0,10 cmol /mol en Balance Metano, código de identificación L-602260

En ambos casos el tamaño de lote es de 12 piezas.

2.2. Condiciones de Llenado

Las condiciones de llenado son:

- L-602260 Presión: 900 psig / 6.20 MPa
- L-602261 Presión: 820 psig / 5.65 MPa

3. RESULTADOS

3.1. Proceso Productivo

Se realizó la producción de dos lotes candidatos a MRTC's (12 piezas cada uno). Los procesos de producción se ilustran en las Figs. 1 y 2.

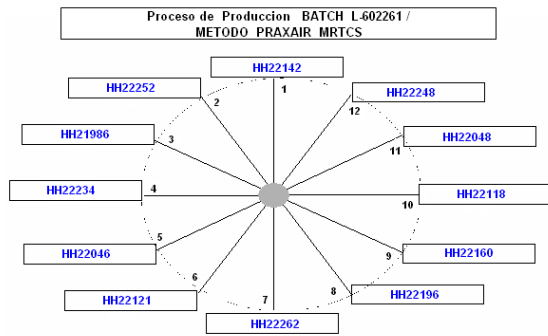


Fig. 1. Proceso de producción, lote L-602261.

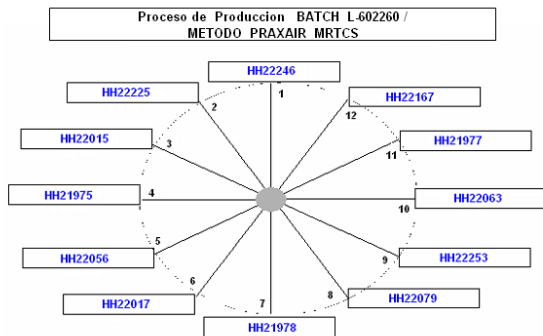


Fig. 2. Proceso de producción, lote L-602260.

3.2. Calibración

3.2.1. Procedimiento de Calibración

El procedimiento de calibración se muestra en la Fig. 3.

Procedimiento de calibración del instrumento y ensayo de los Patrones Control de los lotes de M
 La calibración se realiza en el momento del ensayo mediante un estándar externo al Material de Referencia
 Fecha de calibración: 2006, Junio, 06
 Secuencia analítica: ML 6678 PRM
 HH22046 Cilindro Control MRTC
 HH22253 Cilindro Control MRTC
 Las respuestas y concentraciones calculadas se muestran adelante

Fig. 3. Procedimiento de Calibración.

3.2.2. Material de Referencia

El material de referencia certificado utilizado fue provisto por CENAM, y tiene las características mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Material de referencia utilizado.

| Tipo | No. Serie | Composición (cmol/mol) | U (k=2) (cmol/mol) | Caducidad |
|------|-----------|---|--|----------------|
| PRM | ML6678 | Metano 89,60 Etano 4,958 Propano 1,006 i-Butano 0,3016 n-Butano 0,3010 Bióxido de Carbono 1,006 Nitrógeno 2,503 | 0,18 0,016 0,004 0,0015 0,0015 0,004 0,010 | 2006, Junio 12 |

3.3. Calificación Muestra Control

La muestra de control estuvo conformada por los lotes 602261 y 602260, cuyas características se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Características del lote 602261.

| Tipo Muestra | Número Serie | L-1 | L-2 | L-3 | L-4 | L-5 |
|--------------|--------------|-------------------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Patrón | ND 00121 | 2,48 cmol/mol N2 | 331.80841 | 331.06207 | 331.63919 | 331.18265 |
| Control | HH220456 | 4,014 cmol/mol N2 | *532.33984 | 537.96521 | 534.32184 | *531.21417 |
| Patrón | ND 00121 | 1,00 cmol/mol CO2 | *136.28729 | 135.24979 | 134.64262 | 134.19177 |
| Control | HH220456 | 1,0139 cmol/mol CO2 | 137.96474 | 137.24052 | 137.56734 | *135.10252 |
| Patrón | ND 00121 | 5,00 cmol/mol C2H6 | 709.07239 | 705.60261 | 702.98496 | 702.25446 |
| Control | HH220456 | 2,9515 cmol/mol C2H6 | 416.1257 | 417.76013 | 418.5661 | 412.29355 |
| Patrón | ND 00121 | 1,00 cmol/mol C3H8 | 7216.32031 | 7103.89975 | 7122.3208 | *7097.89258 |
| Control | HH220456 | 1,0346 cmol/mol C3H8 | 7402.00879 | *7474.26904 | 7402.71626 | *7444.49219 |
| Patrón | ND 00121 | 0,300 cmol/mol i-C4H10 | 2949.48389 | 2802.63843 | 2806.56323 | 2796.60156 |
| Control | HH220456 | 0,2013 cmol/mol i-C4H10 | 1882.92151 | *1902.6427 | 1883.974 | *1897.37256 |
| Patrón | ND 00121 | 0,300 cmol/mol n-C4H10 | 2812.13184 | 2766.83276 | 2771.67969 | 2758.81738 |
| Control | HH220456 | 0,2001 cmol/mol n-C4H10 | 1864.88904 | *1883.20605 | 1883.13086 | *1882.50696 |

| Tipo Muestra | Media Área | SDEV. | % C.V. | Conc. De componente | % Desviación |
|--------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------|--------------|
| Patrón | 331.42308 | 0.35745 | 0.10785 | 2.48000 | |
| Control | 535.08307 | 2.58693 | 0.48346 | 4.004 | -0.25 |
| Patrón | 134.69473 | 0.53093 | 0.39417 | 1.00000 | |
| Control | 137.59087 | 0.36268 | 0.26360 | 1.022 | 0.75 |
| Patrón | 705.21420 | 2.71630 | 0.38517 | 5.00000 | |
| Control | 415.58383 | 2.76400 | 0.66509 | 2.947 | -0.17 |
| Patrón | 7139.65235 | 51.67407 | 0.72376 | 1.00000 | |
| Control | 7408.76009 | 11.08485 | 0.14962 | 1.038 | 0.28 |
| Patrón | 2812.32100 | 21.21382 | 0.75432 | 0.30000 | |
| Control | 1884.88448 | 2.54352 | 0.13494 | 0.2011 | -0.12 |
| Patrón | 2775.29912 | 21.10326 | 0.76040 | 0.30000 | |
| Control | 1866.67521 | 4.69933 | 0.25175 | 0.2018 | 0.83 |

3.4. Homogeneidad

La homogeneidad fue evaluada para etano como componente en el lote 602261, y para nitrógeno como componente en el lote 602260.

La Fig. 4 muestra los resultados para el lote 602261, considerando al etano como componente, mientras que la Tabla 4 muestra los resultados correspondientes.

La Tabla 5 muestra los resultados para el lote 602260, tomando como componente al nitrógeno.

Tabla 3. Características del lote 602260.

| Tipo Muestra | Número Serie | L-1 | L-2 | L-3 | L-4 | L-5 |
|------------------|--------------|-------------------------|------------|-------------|-------------|------------|
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 2,503 cmol/mol N2 | 442.52554 | 445.33511 | 442.90823 | 446.25491 |
| Control | HH22253 | 13,4947 cmol/mol N2 | 2387.94531 | 2385.80298 | 2383.70508 | 2386.49097 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 1,006 cmol/mol CO2 | 180.4073 | 180.43945 | 178.78796 | 179.75014 |
| Control | HH22253 | 0,5057 cmol/mol CO2 | 90.31814 | 90.59973 | 90.47683 | 92.43933 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 4,958 cmol/mol C2H6 | 925.81689 | 932.50641 | 926.54712 | 930.91699 |
| Control | HH22253 | 2,9878 cmol/mol C2H6 | 580.29639 | 559.78113 | 558.58888 | 581.83618 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 1,006 cmol/mol C3H8 | 3861.78589 | 3868.8806 | 3842.22144 | 3861.1123 |
| Control | HH22253 | 0,4879 cmol/mol C3H8 | 1901.06848 | *1897.26086 | *1894.96008 | 1913.16982 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 0,3016 cmol/mol n-C4H10 | 1536.12646 | 1539.56824 | 1527.50427 | 1536.71487 |
| Control | HH22253 | 0,0989 cmol/mol n-C4H10 | 508.45392 | 508.69757 | *507.12987 | 512.49127 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 0,3010 cmol/mol n-C4H10 | 1527.80151 | 1530.16272 | 1516.62378 | 1531.026 |
| Control | HH22253 | 0,1001 cmol/mol n-C4H10 | 508.10928 | 508.21066 | 507.59769 | 513.64642 |
| Patrón | ML6678 | 89,60 cmol/mol CH4 | 12180.0 | 12266.3 | 12199.7 | 12204.6 |
| Control | HH22253 | 82,3139 cmol/mol CH4 | 11245.0 | 11236.5 | 11213.4 | 11235.6 |

| Tipo Muestra | Número Serie | Media Volts | SDEV | % C.V. | Conc. De componente | % Desviación |
|------------------|--------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------|--------------|
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 444.11999 | 1.60785 | 0.36203 | 2.5030 | |
| Control | HH22253 | 2383.9526 | 5.00904 | 0.21012 | 13.44 | -0.44 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 179.83837 | 0.67028 | 0.37271 | 1.0060 | |
| Control | HH22253 | 90.53223 | 0.17892 | 0.19763 | 0.5064 | 0.15 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 928.94685 | 3.27146 | 0.35217 | 4.9580 | |
| Control | HH22253 | 560.12560 | 1.34611 | 0.24032 | 2.990 | 0.06 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 3863.70718 | 15.27480 | 0.39534 | 1.0060 | |
| Control | HH22253 | 1905.60624 | 6.59381 | 0.34602 | 0.4962 | -0.35 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 1536.84810 | 6.14760 | 0.40001 | 0.3016 | |
| Control | HH22253 | 509.74613 | 1.86803 | 0.36646 | 0.1000 | 0.09 |
| Mult-06-448-0705 | ML6678 | 1528.37397 | 7.25865 | 0.47493 | 0.3010 | |
| Control | HH22253 | 509.84928 | 2.42988 | 0.47659 | 0.1004 | 0.29 |
| Patrón | ML6678 | 12229.18000 | 49.09600 | 0.40147 | 89.6000 | |
| Control | HH22253 | 11224.1800 | 22.20905 | 0.19787 | 82.24 | -0.09 |

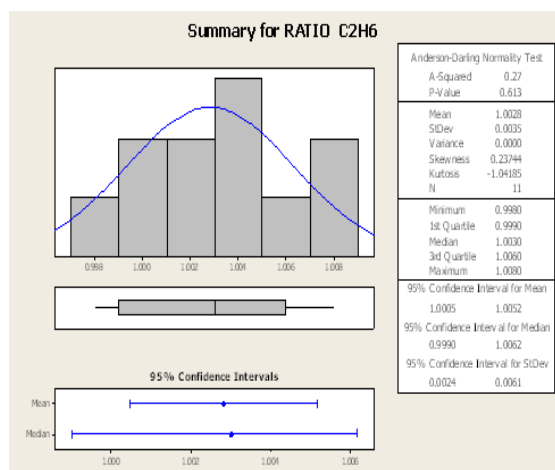


Fig. 4. Lote 602261, Componente Etano.

Tabla 4. Lote 602261, Componente Etano.

| TIPO CILINDRO | Numero de Serie | Ratio Muestra / HH22046 | Etano Conc. (cmol/mol) |
|---------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| Control | HH22046 | 1.0051 | 2.9616 |
| Muestra | HH22121 | 0.9999 | 2.9461 |
| Muestra | HH22048 | 0.9964 | 2.9360 |
| Muestra | HH22234 | 1.0064 | 2.9654 |
| Muestra | HH22196 | 1.0020 | 2.9524 |
| Control | HH22046 | 1.0014 | 2.9508 |
| Control | HH22046 | 1.0002 | 2.9471 |
| Muestra | HH22252 | 0.9996 | 2.9452 |
| Muestra | HH22248 | 1.0022 | 2.9530 |
| Muestra | HH22160 | 1.0066 | 2.9660 |
| Muestra | HH22142 | 0.9985 | 2.9420 |
| Control | HH22046 | 1.0019 | 2.9520 |
| Control | HH22046 | 0.9972 | 2.9384 |
| Muestra | HH21986 | 1.0086 | 2.9719 |
| Muestra | HH22118 | 1.0014 | 2.9508 |
| Muestra | HH22262 | 1.0009 | 2.9493 |
| Control | HH22046 | 0.9977 | 2.9398 |
| | MEDIA | 1.0015 | 2.9510 |
| | SDEV. | 0.0035 | 0.0102 |
| | C.V. | 0.3449 | 0.3449 |

Tabla 5. Lote 602260, Componente Nitrógeno.

| TIPO CILINDRO | Numero de Serie | Ratio Muestra / HH22056 | N2 Conc. (cmol/mol) |
|---------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| Control | HH22253 | 1.000 | 13.44 |
| Muestra | HH22063 | 0.993 | 13.34 |
| Muestra | HH22246 | 0.997 | 13.39 |
| Muestra | HH22079 | 0.998 | 13.41 |
| Muestra | HH22015 | 0.995 | 13.36 |
| Control | HH22253 | 1.000 | 13.44 |
| Muestra | HH22256 | 0.998 | 13.41 |
| Muestra | HH21977 | 1.000 | 13.43 |
| Muestra | HH21975 | 1.001 | 13.45 |
| Muestra | HH21978 | 0.999 | 13.43 |
| Control | HH22253 | 1.000 | 13.44 |
| Muestra | HH22017 | 1.007 | 13.53 |
| Muestra | HH22167 | 1.001 | 13.45 |
| | MEDIA | 0.9991 | 13.42 |
| | SDEV. | 0.0033 | 0.0439 |
| | C.V. | 0.3269 | 0.3269 |

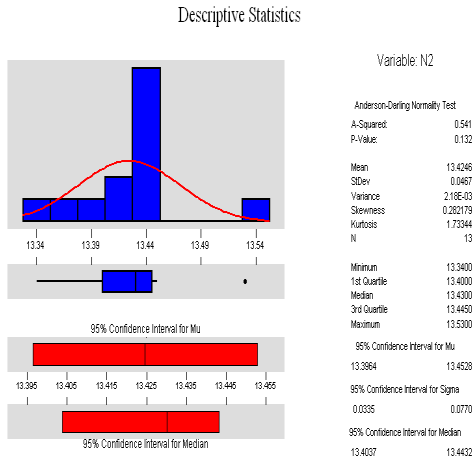


Fig. 5. ¡Urge pie de figura!

3.5. Equipo Analítico

Cada una de las mezclas madre fue verificada con un cromatógrafo de gases Agilent 6890 plus G1540A, serie US00008744 con detectores FID y TCD, utilizando patrones trazables a través de materiales de referencia primarios, Fig. 6.



Fig. 6. Cromatógrafo utilizado.

3.6. Resultados MRTC'S CENAM vs Resultados PRAXAIR México

Las Tablas 6 y 7 muestran los resultados obtenidos por CENAM y por Praxair México para los lotes evaluados.

Tabla 5. Resultados obtenidos para el lote 602261.

| LOTE : 602261 | | | | |
|--------------------|------------------------------|------------------------------|--|------------|
| | PRAXAIR | CENAM | | DIF |
| | <i>cmol mol⁻¹</i> | <i>cmol mol⁻¹</i> | | % RELATIVO |
| Nitrogeno | 4.008 | 4.018 | | -0.25 |
| Bióxido de Carbono | 1.022 | 1.021 | | 0.10 |
| Etano | 2.947 | 2.947 | | 0.00 |
| propano | 1.032 | 1.030 | | 0.19 |
| Isobutano | 0.2007 | 0.2002 | | 0.25 |
| n-Butano | 0.2011 | 0.2007 | | 0.20 |
| Metano | 90.59 | 90.58 | | 0.01 |

Tabla 6. Resultados obtenidos para el lote 602260.

| LOTE 602260 | | | | |
|----------------|------------------------------|------------------------------|--|------------|
| COMPONENTE | PRAXAIR | CENAM | | DIF |
| | <i>cmol mol⁻¹</i> | <i>cmol mol⁻¹</i> | | % RELATIVO |
| Nitrogen | 13.460 | 13.46 | | 0.00 |
| Carbon Dioxide | 0.5057 | 0.5065 | | -0.16 |
| Ethane | 2.99 | 2.99 | | 0.00 |
| Propane | 0.4962 | 0.4964 | | -0.04 |
| Iso-Butane | 0.1000 | 0.1000 | | 0.00 |
| n-Butane | 0.1004 | 0.1002 | | 0.20 |
| Methane | 82.31 | 82.28 | | 0.04 |

3.6. Presentación de los MRTC'S

La Fig. 7 muestra la presentación final de los materiales de referencia trazables certificados.



Fig. 7. Materiales de referencia trazables certificados.

4. DISCUSIÓN

Como se puede observar este trabajo permitió desarrollar materiales de referencia trazables a nuestro centro nacional de metrologia CENAM (BIPM), para aplicaciones de gas natural, lo cual permitirá contar con disponibilidad de patrones de referencia trazables realmente a la sustancia mol/mol.

Esto permitirá a la industria hacer excelentes mediciones, confiables y con transparencia comercial verdadera, con trazabilidad válida a nivel internacional. La Fig. 8 muestra la cadena de trazabilidad para este caso, mientras que la Fig. 9 presenta un certificado de CENAM para estos materiales. Todo esto factible gracias a que hoy día CENAM tiene ya oficializada su capacidad de medición y diseminación de trazabilidad con incertidumbre presupuestada dentro del grupo de los institutos nacionales de metrología. La Fig. 10 muestra las capacidades de medición y calibración, CMC's, declaradas por CENAM ante la

Oficina Internacional de Pesas y Medidas, BIPM, para el gas natural sintético [1].

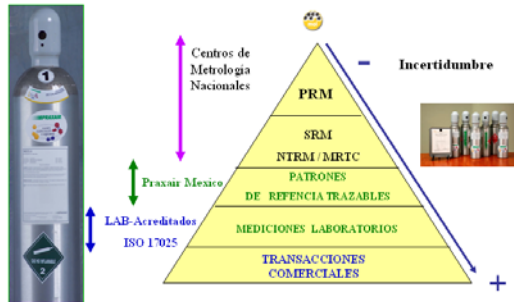


Fig. 8. Ejemplo de la cadena de trazabilidad para los MRTC's producidos.



Fig. 9. Certificados emitidos por el CENAM para los MRTC'S de Praxair México.

Calibration and Measurement Capabilities

Amount of substance, gases, Mexico, CENAM (Centro Nacional de Metrología)

In the case where an uncertainty range is given, the expanded uncertainty range spans from the smallest numerical value of the uncertainty to the largest numerical value of the uncertainty found within the quantity range. The expanded uncertainties given below correspond to a $k = 2$ level of confidence (95%).

| MTC Service Identifier | Measurement Service Sub-Category | Matrix | Material | Quantity | Discontinuity Range of Measurement Capability | | | Range of Expanded Uncertainties as Discerned | | | Is the expanded uncertainty a relative one? | Mentioned in the Measurement Service Delivery |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------|---|------|----------|--|------|------|---|--|
| | | | | | From | To | Unit | From | To | Unit | | |
| 533-Q501.0-008 | Environmental | nitrogen | carbon dioxide | Amount-of-substance | 300 | 400 | unit/mol | 1.0 | 1.5 | % | Yes | Program for calibration to gas mixture from producers (MRTC) |
| 533-Q501.0-010 | Environmental | nitrogen | nitric oxide | Amount-of-substance | 500 | 800 | unit/mol | 1.4 | 2 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |
| 533-Q501.0-014 | Environmental | nitrogen | nitric oxide | Amount-of-substance | 1 | 1.5 | unit/mol | 1.4 | 2 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |
| 533-Q501.0-007 | Fuel | synthetic natural gas | i-butane | Amount-of-substance | 0.05 | 0.20 | unit/mol | 0.8 | 1.3 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |
| 533-Q501.0-009 | Fuel | synthetic natural gas | i-butane | Amount-of-substance | 0.05 | 0.20 | unit/mol | 0.8 | 1.4 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |
| 533-Q501.0-006 | Fuel | synthetic natural gas | propane | Amount-of-substance | 0.45 | 1.1 | unit/mol | 0.82 | 1.21 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |
| 533-Q501.0-012 | Fuel | synthetic natural gas | ethane | Amount-of-substance | 2.7 | 3.3 | unit/mol | 0.8 | 1.14 | % | Yes | MRTC-Program and Analytical Services |

The BIPM key comparison database, November 2009

Fig. 10. CMC'S de CENAM para Gas Natural Sintético.

5. CONCLUSIONES

Con estos importantes MRTC's se garantiza la calidad de las mediciones de gas natural en México, donde hoy día nuestro gobierno tiene grandes expectativas para su crecimiento como combustible primario en uso en nuestra industria, como lo ilustra la Fig. 11.



Fig. 11. Expectativas de consumo de gas natural en México. Fuente: Revista Manufactura, junio, 2008.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de CENAM por ejecución de este proyecto, así como a los directivos de Praxair México; con este esfuerzo conjunto nuestro país cuenta con materiales de referencia certificados que garantizaran la calidad de las mediciones de este importante combustible en Mexico y America Latina.

REFERENCIAS

[1] Sitio Web BIPM, Apartado de CMC's, http://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/MX/QM_MX-4.pdf